

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243567

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/14

(21)Application number : 11-038747

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 17.02.1999

(72)Inventor : FUJIKAWA HISAYOSHI

HOSOKAWA HIDEKI

MORI TOMOHIKO

ISHII MASAHIKO

TOKITO SEIJI

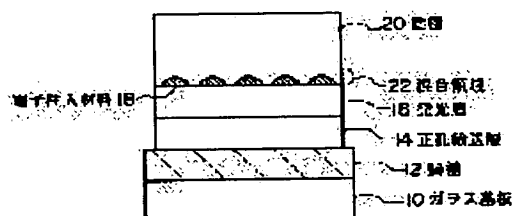
TAGA YASUNORI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element capable of efficiently injecting electrons from a cathode into an organic layer and fabricating in high reproducibility.

SOLUTION: An anode 12, a hole transport layer 14 as an organic layer, a light emitting layer 16, and a cathode 20 are formed in order on a substrate 10, a mixture region 22 in which an electron injection material 18 is insularly scattered in a cathode material is formed on the interface between the light emitting layer 16 and the cathode 20, and the interface of the organic layer is partially covered with the scattered electron injection material 18. The electron injection layer 18 contains a compound of alkali metal or a compound of alkali earth metal, and formed on the light emitting layer 16 by simultaneous vacuum deposition of alkali metal compound or alkali earth metal compound and the metal cathode material after the hole transport layer 14 and the light emitting layer 16 are formed by vacuum deposition on the substrate 10 on which the anode 12 is formed. Constitution in which the electron injection material 18 is dispersed in the whole cathode is also applicable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243567

(P2000-243567A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

キーワード (参考)

H05B 33/22
33/14H05B 33/22
33/14A 3K007
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-38747

(22) 出願日 平成11年2月17日 (1999.2.17)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 細川 秀記

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

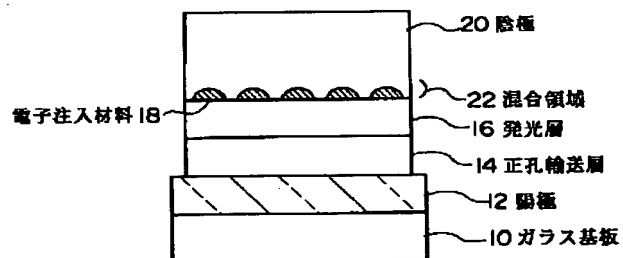
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 陰極から有機層に効率的に電子を注入可能でかつ再現性よく作製可能な有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板10上に陽極12、有機層として正孔輸送層14および発光層16、陰極20がこの順に形成され、発光層16の陰極20との界面には電子注入材料18が金属陰極材料中に島状に点在した混合領域22が形成され、島状の電子注入材料18によって有機層の界面を部分的に覆う。電子注入材料18は、アルカリ金属の化合物またはアルカリ土類金属の化合物を含み、陽極12の形成された基板10上に真空蒸着により正孔輸送層14および発光層16を形成した後、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物材料と、金属陰極材料とを同時に真空蒸着することにより発光層16上に形成する。陰極全体に電子注入材料18が分散する構成も適用可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、

前記有機層と前記陰極との界面が、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物に部分的に覆われていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、

前記有機層と前記陰極との界面がアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物によって部分的に覆われると共に、

前記陰極は金属陰極材料中にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が島状に分散して構成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、

前記有機層と前記陰極との界面が極性の強い電子注入材料によって部分的に覆われていることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、陽極、有機発光層および陰極を備える有機電界発光素子（以下有機EL素子という）に関し、特にこの有機EL素子の有機発光層と陰極との界面における構造に関する。

【0002】

【従来の技術】基板上に陽極、有機化合物の発光層、陰極がこの順に形成され、有機発光層に陽極から正孔、陰極から電子を注入し、有機層中でこの正孔と電子が再結合することで発光を起こす有機EL素子が知られており、次世代の平面表示装置や平面光源などとして注目されている。

【0003】また、例えば特開平9-17574号などには、有機発光層への正孔注入効率を高めるために陽極と有機発光層との間に正孔輸送層を設け、また有機発光層への電子注入効率を高めるために陰極と有機発光層との間に電子注入層を設けることが開示されている。

【0004】図17は、従来知られた有機電界発光素子の構成を示している。基板40上には、ITO (Indium Tin Oxide) 等からなる透明な陽極30、有機化合物からなる正孔輸送層32、有機化合物からなる発光層34、電子注入層36、金属陰極38がこの順に形成されている。電子注入層36としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの化合物、例えばフッ化リチウム (LiF)、フッ化バリウム (BaF₂)、フッ化マグネシウム (MgF₂)、酸化マグネシウム (MgO) などの誘電体を用い、電子輸送性有機化合物層と陰極38との

間にこれを極めて薄く (0.5~1.0nm) 形成し、陰極38からの電子注入障壁を低下させ低電圧駆動を実現している。

【0005】このような素子では、誘電体 (電子注入層36) が陰極38と有機化合物層の間に存在することにより、誘電体に接する有機化合物のエネルギー準位 (バンド構造) が変化し、陰極38からの電子注入が容易になると解釈されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図17のように電子注入層36と陰極38から構成される二層型陰極構造においては、電子注入層36の最適膜厚が0.5nmと極めて薄く、このような薄い電子注入層を有機化合物上へ均一な膜厚で形成することが難しい。電子注入層を真空蒸着する際に、基板温度、真空度や堆積速度を厳密に制御しないと均一な層状にならないためである。従って、このような電子注入層36を用いた素子は、素子作製の再現性に乏しいといった問題がある。

【0007】また、図18のような素子構造も知られている。この有機EL素子では、有機化合物層に金属酸化物や金属塩をドーピングしてドーピング層を形成し、金属イオンの電子を発光層34に供与することで、有機化合物層のLUMOレベルを低下させ、陰極金属からの電子注入効率を改善させている。

【0008】しかし、有機化合物中にドーピングされた金属酸化物や金属塩は、有機EL素子中に発生する非常に強い電界と電流で、正孔輸送層と発光層の界面までマイグレーションしてしまう。その結果、非発光中心になったり、正孔輸送層と発光層の接合を破壊し、素子の劣化を早める原因となるという問題がある。

【0009】本発明は、有機化合物からなる発光層への電子注入効率を高めると共に、容易かつ再現性良く製造可能な有機EL素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、前記有機層と前記陰極との界面をアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物によって部分的に覆うことを特徴とする。

【0011】さらに本発明の別の観点における特徴は、基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、前記有機層と前記陰極との界面が極性の強い電子注入材料によって部分的に覆われていることである。

【0012】以上のように、本発明では電子注入材料 (例えば、アルカリ金属の化合物またはアルカリ土類金属の化合物) が、陰極と有機材料層との界面を部分的に覆う。このような構成とすることで、金属陰極と有機層の障壁高さが最も低下し、金属陰極から有機層への電子

注入効率が改善される。これは、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物など、極性の強い電子注入材料を島状に偏在させて有機層表面を覆うことで、金属陰極材料と有機層とが直接接している界面にこの島状の電子注入材料の極性が影響を及ぼし、金属陰極材料側と有機層側とに電荷が誘起され、金属陰極から有機層への電子の注入が行われやすくなるためである。

【0013】有機層の表面を部分的に覆うように偏在したアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、例えば、有機層上に金属陰極材料と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物とを同時に蒸着することで、有機層上に島状に形成できる。このように蒸着形成されるアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、金属陰極材料中に点在するよう分散し有機層の表面を部分的に覆う。このような島状構造であれば、有機層上に薄い均一な層を形成する場合と異なり、再現性良く有機層表面に形成できる。また、有機層中へ金属化合物をドーピングする場合と異なり、同時蒸着した金属陰極の柱状構造中にアルカリ金属化合物が析出した状態となり、高電界や電流印加時にも安定に存在することができる。

【0014】本発明の他の特徴は、基板上に陽極、発光層を含む有機層、および陰極がこの順に積層されて構成される有機電界発光素子であって、前記有機層と前記陰極との界面がアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物によって部分的に覆われていると共に、前記陰極が金属陰極材料中にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が島状に分散して構成されていることである。

【0015】また、上記アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属を含んでいればどのような化合物、複合化合物でもよい。例えば、アルカリ金属であるLi、K、Ca、Cs、Rbのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでもよい。

【0016】更に、上記アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属を含んでおればいずれの化合物、複合化合物でもよい。例えば、アルカリ土類金属であるMg、Ca、Sr、Baのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでもよい。

【0017】陰極の主原料となる金属陰極材料としては、例えば、AlやAgなどが利用できる他、Au、Cu、Crなどの金属が利用可能で、さらには、ITOやZnO等の透明電極を用いてもよい。また、陰極の膜厚は、50nm～10000nmの範囲であればよい。

【0018】次に、陰極と有機層の界面を部分的に覆う島状のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、有機層に対する被覆率が100%未満となるように形成されればよく、例えば0.01%以上99%以下程度であればよい。

【0019】また陰極と有機層との界面又は陰極中又は

その両方において、金属陰極材料中のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の混合量は、例えば0.01%以上で、金属陰極としての抵抗率が適正上限を超えないように約50%以下とすることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

【0021】[実施形態1] 図1は、本発明の実施形態1に係る有機EL素子の概略図を示している。本実施形態1において、有機EL素子は、基板10上に陽極12、有機層として正孔輸送層14および発光層16、陰極20がこの順に形成されている。発光層16の陰極20との界面には、電子注入材料18が金属陰極材料中に島状に偏析した混合領域22が形成され、電子注入材料18によって有機層の界面が部分的に覆われている。また、この島状の電子注入材料18は、アルカリ金属の化合物またはアルカリ土類金属の化合物を含んでいる。

【0022】電子注入材料18が島状に点在する混合領域22は、陽極12の形成された基板10上に真空蒸着にて有機化合物材料を用いて正孔輸送層14および発光層16を形成した後、続けてアルカリ金属化合物材料またはアルカリ土類金属化合物材料と、金属陰極材料とを同時に真空蒸着することで形成できる。蒸着によって形成した混合領域22では、金属陰極材料が柱状構造となりその粒界に電子注入材料18が偏析する構造となる。このような混合領域22を形成した後、アルカリ金属化合物材料またはアルカリ土類金属化合物材料の蒸着を止め、金属陰極材料のみを用いて蒸着を行うことで、図1のように混合領域22上に、陰極20が形成される。

【0023】図2は、従来のように有機層上に電子注入層を形成した場合のモデルと、本実施形態1のように発光層と陰極との界面に電子注入材料が島状に点在している場合におけるモデルを示している。電子注入材料としてアルカリ金属化合物、例えば酸化リチウム(Li₂O)を用いた場合において、図2(a)のように従来の有機層上に層状にLi₂Oを堆積すると、極性の強いLi₂O分子がその極性を互いにキャンセルするように配列し、Li₂O層全体としての極性はなくなる。

【0024】これに対して、図2(b)のように有機層上に極性の強いLi₂Oを島状に点在させた場合、島の内部領域では、周りが他のLi₂O分子が取り囲まれ、互いの極性がキャンセルされるが、島の境界では、金属陰極材料(例えばAl)と、有機層と、電子注入材料であるLi₂Oとが互いに接した3重点が形成される。この3重点領域では、島内部領域に比べてLi₂O分子同士が接する部分が少なく、極性が強いまま維持される。そして、この極性の効果がクーロン力のために金属陰極材料Alと有機層とが接している部分まで効果を及ぼす。金属陰極材料Alと、有機層とが直接接している

と、電子注入の妨げとなるバンドギャップの広い誘電体 (Li_2O) がいないため、金属陰極材料A1と有機層との間に電荷が誘起されやすく、界面での電気的な障壁高さが低くなり、有機層に電子が注入されやすくなる。

【0025】電子注入材料としてアルカリ土類金属化合物を用いた場合にも、上記図2(a)、(b)と同様の結果になる。つまり、アルカリ土類金属化合物(例えば BaF_2) を層状に堆積した場合には、極性の強い BaF_2 分子が極性をキャンセルするように配列し、 BaF_2 層全体としての極性はなくなる。これに対して、有機層上に BaF_2 を島状に点在させることにより、島の境界部分において金属陰極材料A1と有機層と BaF_2 が接する3重点が形成され、 BaF_2 の極性が強いまま維持される。そして、極性の効果が、クーロン力のため金属陰極材料A1と有機層が直接接している部分まで効果を及ぼし、結果としてより効果的にA1と有機層に電荷が誘起され、界面での電気的な障壁高さが低くなり、電子が注入されやすくなる。

【0026】以上のように、有機層と陰極との界面に、極性の強い電子注入材料(アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物)を点在させることで、電子注入材料の有する極性により、陰極側がマイナス、有機層側がプラスに帯電する。更にこの帯電の効果によって、界面の真空順位のシフトが起こり、障壁高さが低下して、効果的に電子が有機層に注入され、低い電圧で駆動が可能な有機EL素子が得られる。さらに、素子で発熱するジュール熱が少なくなり、素子の長寿命化が図られる。

【0027】本実施形態1において、陰極20の材料としては、例えば、一般的なAlやAgなどが利用できる他、Au、Cu、Crなどの金属が利用可能であり、その他ITOやZnO等の透明電極を用いてもよい。また、混合領域22を含む陰極20の厚さは、50nm~10000nm程度の範囲であればよい。

【0028】混合領域22において島状に分散される電子注入材料として、アルカリ金属化合物を採用する場合、アルカリ金属元素を含んでおればどのような化合物、複合化合物でもよい。例えば、アルカリ金属であるLi、K、Ca、Cs、Rbのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでも採用可能である。また、同じ電子注入材料としてアルカリ土類金属化合物を採用する場合、アルカリ土類金属を含んでおればどのような化合物、複合化合物でもよく、例えば、アルカリ土類金属であるMg、Ca、Sr、Baのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでも採用可能である。

【0029】陰極20と有機発光層16との界面で点する電子注入材料は、有機発光層16の表面に対する被覆率が100%未満となるように有機発光層16上に形成されることで効果を有する。例えば発光層16に対する被覆率は0.01%以上99%程度以下とすることが好適である。また、混合領域22中において、金属陰極

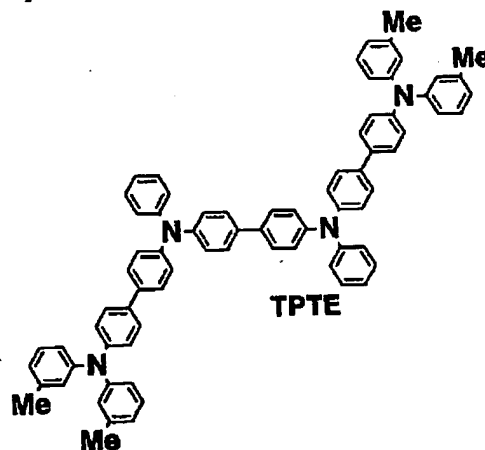
材料に対するアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の混合量は、0.01%以上で、金属陰極の抵抗率が適正上限を超えないために約50%以下の範囲とすればよい。なお、電子注入材料18の被覆率及び金属陰極材料に対する混合量は、真空蒸着時に金属陰極材料及び電子注入材料の各堆積速度を調整することにより、任意の値とすることができる。

【0030】(実施例1-1) 上記実施形態1の実施例1-1について説明する。基板10としては、ガラス基板、陽極12としてはITOを採用し、有機EL素子の作製にあたっては、陽極12であるITOが予めパターンニングされているガラス基板を用いた。このガラス基板を有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56(フルウチ化学社製)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄した。洗浄後、ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、すばやく蒸着装置にセットした。

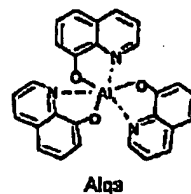
【0031】次に、蒸着装置内に、真空中にて有機層用のマスクを装着し、カーボンつつ加熱により、有機正孔輸送層14として化学式(1)に示すようなTPTE(トリフェニルアミン4量体)、有機発光層16として化学式(2)に示すようなAlq(キノリノールアミンのAl錯体)をこの順に成膜した。成膜レートは、2~6nm/minに設定した。

【0032】

【化1】



【化2】



その後、真空中でマスクを陰極電極用に換え、陰極電極材料としてAlをPBNルツボから0.1nm/minの堆積速度で、電子注入材料として Li_2O をTaポートから3nm/minの堆積速度で堆積することで、有

有機発光層16上に金属陰極材料中にアルカリ金属化合物が分散した混合領域22を0.5nmの厚さに形成した。次に、 Li_2O の蒸着を止め、Alを混合領域22の上に10nm/minの堆積速度で160nm蒸着した。

【0033】各層の蒸着に際し、真空度は、 5×10^{-7} Torr以下に設定した。なお、素子の発光面積は9mm²とした。

【0034】以上のようにして得られた素子を構造分析した結果、有機層の Li_2O による被覆率は、50%であった。

【0035】また、比較例1-1として、 Li_2O を図17に示すような層状に0.5nmの厚さに成膜し、その上に陰極としてAlを160nm成膜した素子も作製した。

【0036】上述の方法で作製した実施例1-1および比較例1-1にかかる有機EL素子について、十分に窒素置換したチャンバー内で、注入電流密度と発光輝度、印加電圧と発光輝度の関係を測定し、発光効率についても算出した。また、初期輝度が2400cd/m²になるように素子に電流を注入し、輝度の駆動電圧依存性も測定した。

【0037】評価結果は、図3、図4および図5に示すとおりである。まず、図3に示す有機EL素子の電流密度(縦軸)－印加電圧(横軸)特性に関しては、比較例1-1の有機EL素子に対し、実施例1-1の有機EL素子では、電流が立ち上がる電圧が3V程度低い。また、図4に示す視感発光効率(縦軸)－電流密度(横軸)特性に関しては、比較例1-1に対し実施例1-1の有機EL素子の低電流密度領域における視感発光効率は1.5倍程度も高く、高電流密度領域でも実施例1-1の有機EL素子の方が視感発光効率が高い。また、図5に示す有機EL素子の発光輝度(縦軸)－駆動時間(横軸)特性に関しては、初期輝度を2400cd/m²としたときの輝度の半減寿命が、比較例1-1の素子が7時間であるのに対し、実施例1-1の素子では18時間と2倍以上に向上していることが分かる。

【0038】(実施例1-2) 本実施例1-2の有機EL素子は、図1に示す素子の混合領域22の電子注入材料としてアルカリ土類金属の化合物(BaF_2)を用いている。

【0039】また、基板10としては、ガラス基板、陽極12としてはITOを採用し、有機EL素子の作製にあたっては、陽極12であるITOが予めパターンニングされているガラス基板を用いた。このガラス基板を有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56(フルウチ化学社製)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄する。洗浄後、ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、すばやく蒸着装置にセットした。

【0040】次に、蒸着装置内に、真空中にて有機層用のマスクを装着し、カーボンるつぼ加熱により、有機正孔輸送層14として上記化学式(1)のTPTE(トリフェニルアミン4量体)、有機発光層16として上記化学式(2)に示すAlq(キノリノールアミンのAl錯体)をこの順に成膜した。成膜レートは、2～6nm/minに設定した。

【0041】次に、真空中にてマスクを陰極電極用に換え、金属陰極材料としてAlをPBNルツボから0.1nm/minの堆積速度、電子注入材料として BaF_2 をTaポートから3nm/minの堆積速度で堆積し、有機発光層16上に、金属陰極材料中にアルカリ土類金属化合物が分散した混合領域22を0.5nmの厚さに形成した。

【0042】混合領域22形成後、 BaF_2 の蒸着を止め、Alを混合領域22の上に10nm/minの堆積速度で160nm蒸着した。

【0043】各層の蒸着に際し、真空度は、 5×10^{-7} Torr以下に設定した。なお、素子の発光面積は9mm²とした。

【0044】以上のような条件で作製した素子を構造分析した結果、有機層の BaF_2 による被覆率は、50%であった。

【0045】比較例1-2として、 BaF_2 を図17のような層状に0.5nmの厚さに成膜し、その上に陰極としてAlを160nm成膜した素子も作製した。

【0046】上述の方法で作製した実施例1-2および比較例1-2にかかる有機EL素子について、十分に窒素置換したチャンバー内で、注入電流密度と発光輝度、印加電圧と発光輝度の関係を測定し、発光効率についても算出した。また、初期輝度が2400cd/m²になるように素子に電流を注入し、輝度の駆動電圧依存性も測定した。

【0047】これらの素子の評価結果は、図6、図7および図8に示すようになった。まず、図6に示す有機EL素子の電流密度(縦軸)－印加電圧(横軸)特性に関しては、比較例1-2の有機EL素子に対し、実施例1-2の有機EL素子(島状の BaF_2)が、上述の実施形態1-1と同様、電流が立ち上がる電圧が3V程度低くなった。また、図7に示す視感発光効率(縦軸)－電流密度(横軸)特性に関しては、比較例1-2に対し実施例1-2の有機EL素子の方が高い視感発光効率を得られた。また、図8に示す有機EL素子の発光輝度(縦軸)－駆動時間(横軸)特性に関しては、初期輝度を2400cd/m²としたときの輝度の半減寿命が、比較例1-2の素子で10時間であるのに対し、実施例1-2の素子では30時間と3倍以上に向上していることが分かる。

【0048】[実施形態2] 図9は本実施形態2に係る有機EL素子の構成を示している。本実施形態2では、

基板10上に陽極12、有機層として正孔輸送層14および発光層16がこの順に形成されている。

【0049】さらに、発光層16上には、金属陰極材料中に電子注入材料18が島状に分散した混合陰極24が形成され、発光層16の混合陰極24との界面は、上述の実施形態1と同様、島状に点在した電子注入材料18によって部分的に覆われている。電子注入材料18は、アルカリ金属の化合物またはアルカリ土類金属の化合物を含んでいる。

【0050】このような混合陰極24は、有機層(発光層16)を形成した後、アルカリ金属化合物材料またはアルカリ土類金属化合物材料と金属陰極材料の両方を蒸発材料として用い真空蒸着によって形成することができる。

【0051】電子注入材料18としてアルカリ金属化合物を採用する場合、アルカリ金属元素を含んでおればどのような化合物、複合化合物でもよい。例えば、アルカリ金属であるLi、K、Ca、Cs、Rbのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでも採用可能である。また、電子注入材料18としてアルカリ土類金属化合物を採用する場合、アルカリ土類金属を含んでおればどのような化合物、複合化合物でもよく、例えば、アルカリ土類金属であるMg、Ca、Sr、Baのフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物のどれでも採用可能である。

【0052】発光層16の表面を点在する電子注入材料18が部分的に覆う必要があるが、該発光層16の電子注入材料18による被覆率は100%未満となるように形成すればよい。例えば発光層16に対する被覆率は、0.01%以上99%程度以下が採用可能である。

【0053】また、混合陰極24において、金属陰極材料(例えばAl)に対するアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の混合量は、0.01%以上で、金属陰極の抵抗率が適正上限を超えない50%以下程度であればよい。

【0054】混合陰極24の金属陰極材料としては、例えば、一般的なAlやAgなどが利用できる他、Au、Cu、Crなどの金属が利用可能であり、その他ITOやZnO等の透明電極を用いてもよい。また、混合陰極24の厚さは、例えば50nm~10000nm程度の範囲であればよい。

【0055】実施形態2において、発光層16の混合陰極24との界面に、図9のようにアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が点在していることにより、陰極から発光層16への電子注入の電氣的障壁が下がる原理は、上述の実施形態1と同じであり、これにより素子の駆動電圧が、有機層(発光層16)の界面に形成された電子注入材料18の極性の効果によって低下する。また、本実施形態2のように金属陰極材料中に電子注入材料が分散する構成は、従来の有機EL素子のように電子注入材料を層状に形成する場合に比べ、作製方法が簡易

で、かつ高い再現性で作製することができる。

【0056】本実施形態2では、発光層16との界面だけでなく、混合陰極24中に電子注入材料のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が分散した構造をとる。混合陰極24は、図10に示すように、蒸着した場合によく観察される金属陰極材料の柱状構造の粒界に、電子注入材料分子が偏析した構造を有している。例えば電子注入材料としてLiFや、SrF₂を採用し、金属陰極材料としてAlを採用した場合、柱状構造をとるAlの粒界を経て陰極24の層内に水や酸素が侵入するが、粒界に位置するLiFやSrF₂等がこの水や酸素を遮断する。従って、このような混合陰極24を採用することにより、侵入した水や酸素が、有機EL素子の電氣的な特性に最も影響を及ぼす陰極24と有機層16の界面にまで到達することが防止される。

【0057】さらに、はじめからAl等の陰極材料中にLiFやSrF₂等の電子注入材料が存在しているため、有機層16との界面に島状に形成された電子注入材料が、高電界や大電流下でマイグレーションすることもない。

【0058】本実施形態2の素子は、以上のような作用によって実施形態1の有機EL素子に比較してさらに一層と素子が安定化し、素子寿命が長くなる。

【0059】(実施例2-1)次に、上記実施形態2の実施例2-1について説明する。基板10としては、ガラス基板、陽極12としてはITOを採用し、この有機EL素子の作製にあたっては、陽極12であるITOが予めパターンニングされているガラス基板を用いた。このガラス基板を有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56(フルウチ化学社製)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄後、ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、すばやく蒸着装置にセットした。

【0060】次に、真空中で有機層用のマスクを装着後、カーボンるつぼ加熱により、有機層として、上記化学式(1)に示すようなTPTEなどからなる正孔輸送層14、上記化学式(2)に示すようなAlqなどからなる発光層16をこの順で堆積した。成膜レートは、2~6nm/minで行った。ここまでは、実施例1-1と同様の手順である。

【0061】次に、真空中でマスクを陰極電極用に換え、LiFをTaポートから0.3nm/minの堆積速度で、AlをPBNルツボから10nm/minの堆積速度で、160nmの厚さに形成し混合陰極24を得た。

【0062】各層の形成にあたり、真空度は、 5×10^{-7} Torr以下で行った。なお、素子の発光面積は9mm²とした。

【0063】また、得られた素子の構造分析を行った結果、発光層16のLiFによる被覆率は、10%であつ

た。

【0064】さらに比較例2-1として、LiFを図17に示すような層状に0.5nmの厚さに形成し、さらにその上に、Alを160nm成膜した素子も作製した。

【0065】上述の方法で作製した実施例2-1および比較例2-1に係る有機EL素子について、十分に窒素置換したチャンバー内で、注入電流密度と発光輝度、印加電圧と発光輝度の関係を測定し、発光効率についても算出した。また、初期輝度が 2400cd/m^2 になるように素子に電流を注入し、輝度の駆動電圧依存性も測定した。

【0066】評価結果を図11～図13に示す。図11に示す有機EL素子の電流密度（縦軸）－印加電圧（横軸）の特性に関しては、比較例2-1の有機EL素子に対し、実施例2-1の有機EL素子では、電流が立ち上がる電圧が3V程度低くなっている。また、図12に示す視感発光効率（縦軸）－電流密度（横軸）特性に関しては、測定した全電流密度範囲において、比較例2-1の素子よりも実施例2-1の素子の視感発光効率が高い値を示している。図13に示す有機EL素子の発光輝度（縦軸）－駆動時間（横軸）の特性に関しては、初期輝度を 2400cd/m^2 としたときの輝度の半減寿命が、比較例2-1の素子が4時間であるのに対して、実施例2-1の素子では30時間であり、7～8倍以上に向上する。

【0067】（実施例2-2）実施例2-2の有機EL素子では、図9に示す素子の電子注入材料としてアルカリ土類金属の化合物（ SrF_2 ）を用いた。

【0068】基板10としては、ガラス基板、陽極12としてはITOを採用し、有機EL素子の作製にあたっては、陽極12であるITOが予めパターンニングされているガラス基板を用いた。そして、この基板を有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56（フルウチ化学社製）、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄後、ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、すばやく蒸着装置にセットした。

【0069】次に、真空中で有機層用のマスクを装着後、カーボンるつぼ加熱により、有機層として、化学式（1）のTPTEなどからなる正孔輸送層14、化学式（2）のAlqなどからなる発光層16をこの順で成膜した。成膜レートは、 $2\sim6\text{nm/min}$ で行った。ここまでは、上記実施例2-1と同じである。

【0070】その後、真空中でマスクを陰極電極用に換え、 SrF_2 をWフィラメントから 0.3nm/min 、AlをPBNルツボから 10nm/min の堆積速度で、 160nm 形成した。

【0071】各層の形成条件として、真空度は他の実施例と同様に $5\times10^{-7}\text{Torr}$ 以下で行った。なお、素子の発光面積は 9mm^2 とした。

【0072】得られた有機EL素子を構造分析した結果、有機発光層16の SrF_2 による被覆率は、10%であった。

【0073】また、比較例2-2として、 SrF_2 を図17のような層状に0.5nmの厚さに成膜し、さらに、Alを160nm成膜した有機EL素子も作製した。

【0074】上述の方法で作製した実施例2-2および比較例2-2にかかる有機EL素子について、十分に窒素置換したチャンバー内で、注入電流密度と発光輝度、印加電圧と発光輝度の関係を測定し、発光効率についても算出した。また、初期輝度が 2400cd/m^2 になるように素子に電流を注入し、輝度の駆動電圧依存性も測定した。

【0075】評価結果を図14～図16に示す。図14に示す有機EL素子の電流密度（縦軸）－印加電圧（横軸）の特性に関しては、比較例2-2の素子に比べ、実施例2-2の素子では、電流の立ち上がる電圧が3V程度低くなっている。また、図15に示す視感発光効率（縦軸）－電流密度（横軸）の特性に関しては、実施例2-1の有機EL素子の視感発光効率が比較例2-1の有機EL素子の効率よりも約2倍向上している。さらに、図16に示す有機EL素子の発光輝度（縦軸）－駆動時間（横軸）との関係では、初期輝度を 2400cd/m^2 としたときの輝度の半減寿命が、比較例2-2の素子が1時間であるのに対して、実施例2-2の素子では30時間と大幅に向上した。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物などの極性の強い電子注入材料が、有機層の陰極との界面を部分的に覆う構成とする。この構成は、再現性良く界面に形成可能であると共に、陰極から有機層に効率的に電子を注入できるようになる。従って、より低電圧で有機EL素子を駆動することが可能となり、また安定性が高く、寿命の長い有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図2】 本発明の有機EL素子および従来の有機EL素子の電子注入原理を示す概念図である。

【図3】 実施例1-1および比較例1-1に係る有機EL素子の電流密度と印加電圧の特性を示す図である。

【図4】 実施例1-1および比較例1-1に係る有機EL素子の視感発光効率と電流密度の特性を示す図である。

【図5】 実施例1-1および比較例1-1に係る有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性を示す図である。

【図6】 実施例1-2および比較例1-2に係る有機EL素子の電流密度と印加電圧の特性を示す図である。

【図7】 実施例1-2および比較例1-2に係る有機EL素子の視感発光効率と電流密度の特性を示す図である。

【図8】 実施例1-2および比較例1-2に係る有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性を示す図である。

【図9】 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図10】 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の陰極の構造を示す概念図である。

【図11】 実施例2-1および比較例2-1に係る有機EL素子の電流密度と印加電圧の特性を示す図である。

【図12】 実施例2-1および比較例2-1に係る有機EL素子の視感発光効率と電流密度の特性を示す図である。

【図13】 実施例2-1および比較例2-1に係る有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性を示す図である。

【図14】 実施例2-2および比較例2-2に係る有機EL素子の電流密度と印加電圧の特性を示す図である。

【図15】 実施例2-2および比較例2-2に係る有機EL素子の視感発光効率と電流密度の特性を示す図である。

【図16】 実施例2-2および比較例2-2に係る有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性を示す図である。

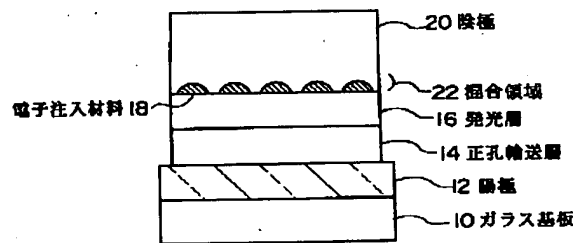
【図17】 従来の有機EL素子の構成を示す図である。

【図18】 図17とは別の従来の有機EL素子の構成を示す図である。

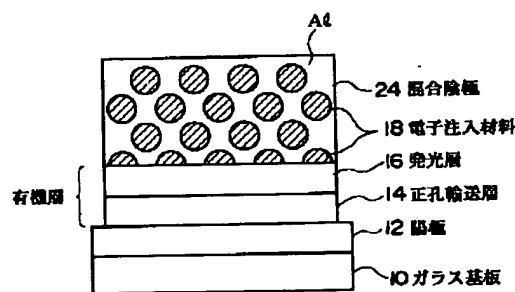
【符号の説明】

10 ガラス基板、12 陽極、14 正孔輸送層、16 発光層、18 電子注入材料、20 陰極、22 混合領域、24 混合陰極。

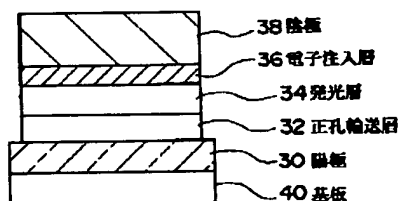
【図1】



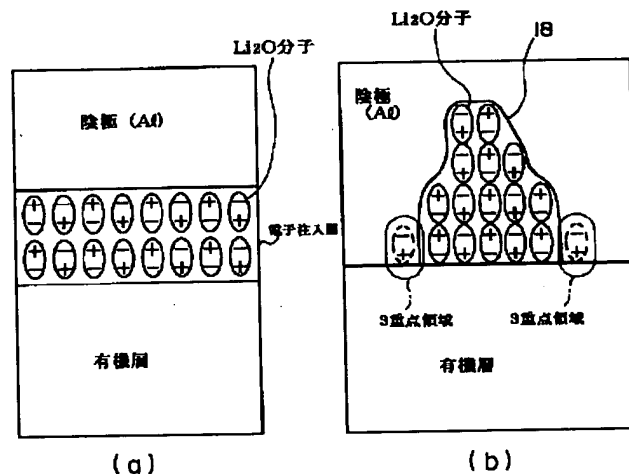
【図9】



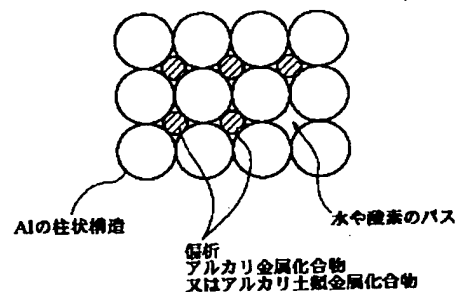
【図17】



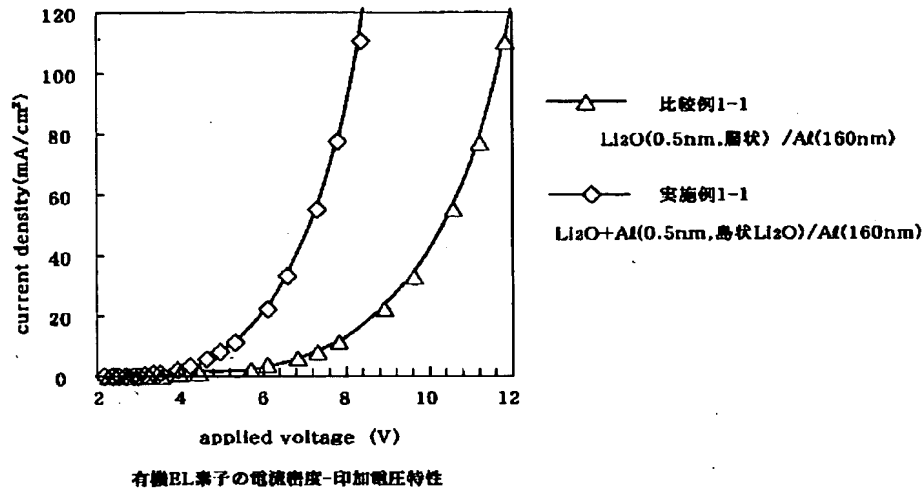
【図2】



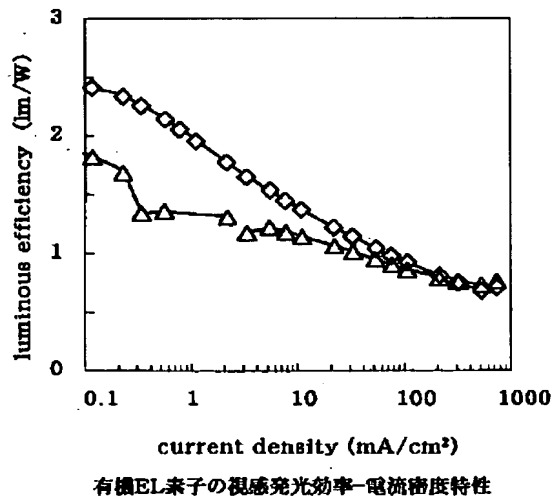
【図10】



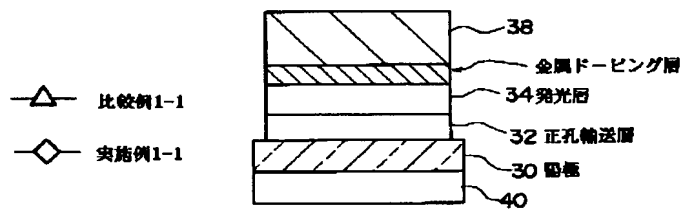
【図3】



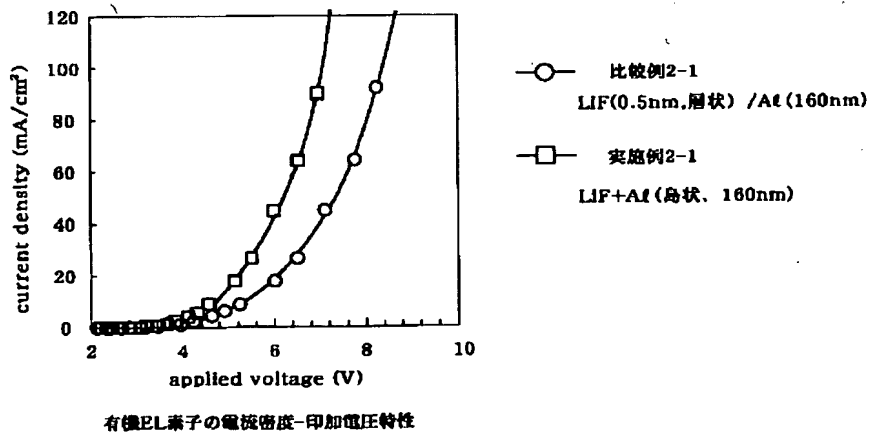
【図4】



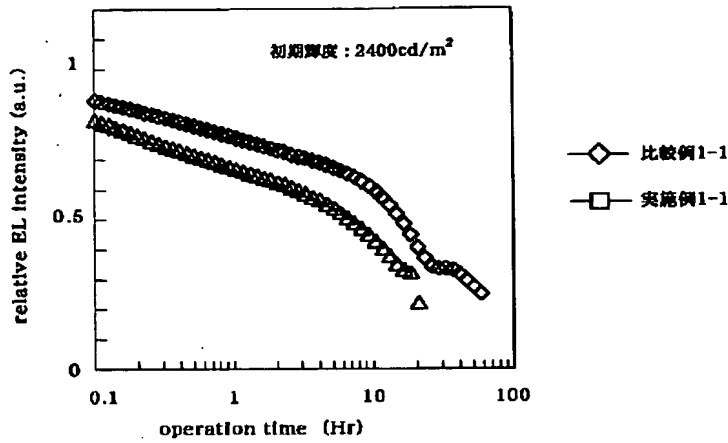
【図18】



【図11】

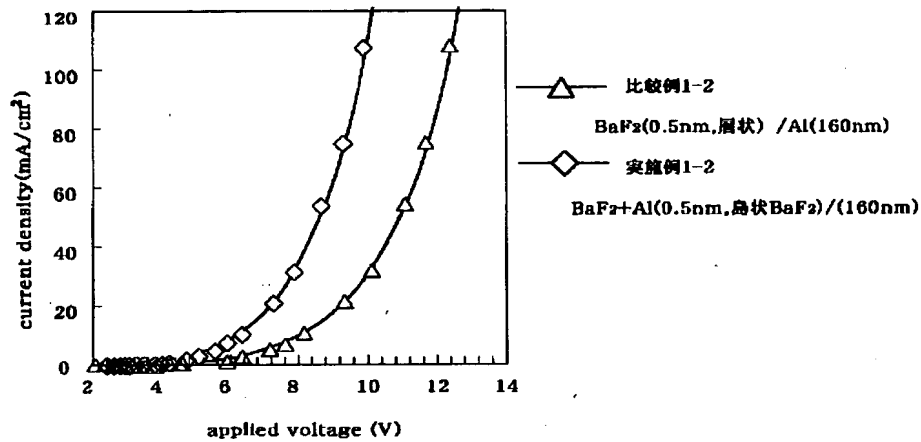


【図5】



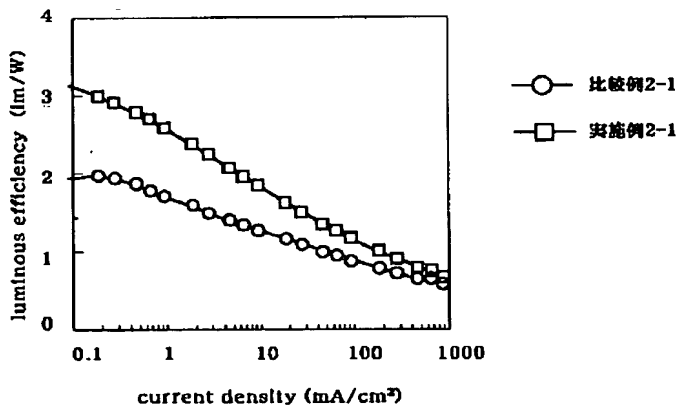
有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性

【図6】



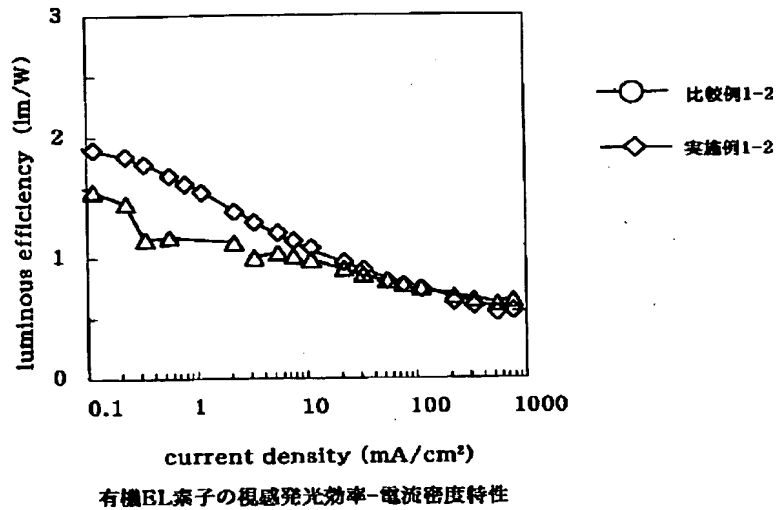
有機EL素子の電流密度-印加電圧特性

【図12】

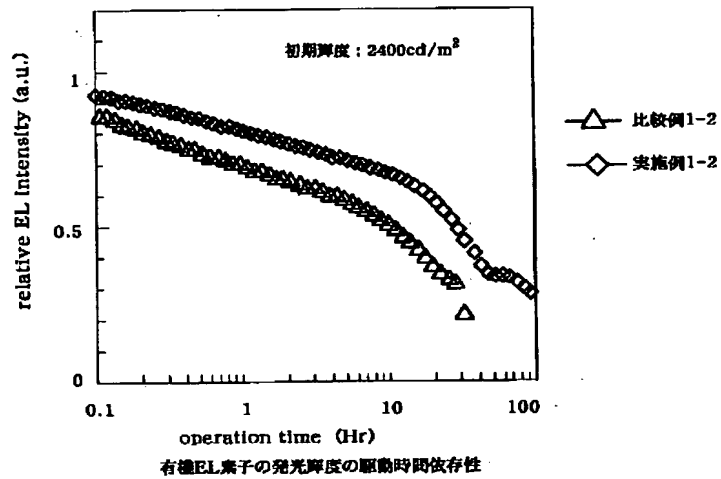


有機EL素子の視感発光効率-電流密度特性

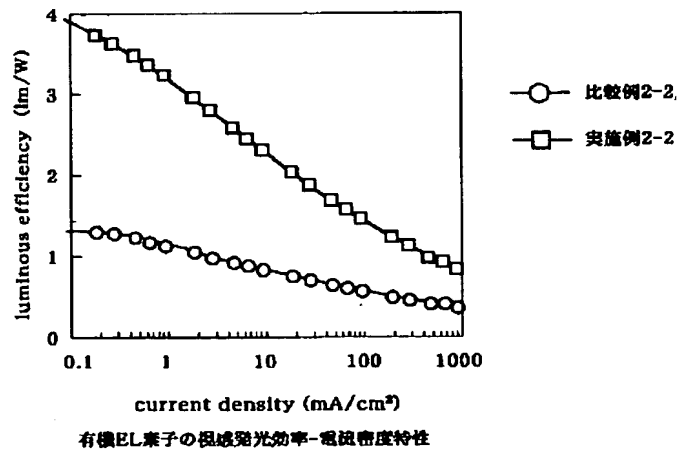
【図7】



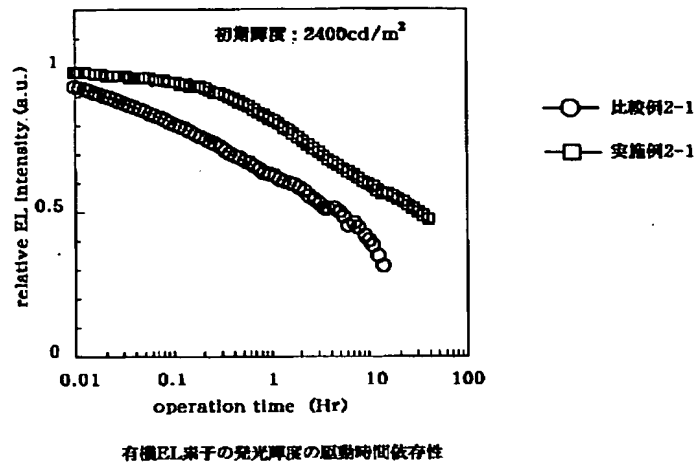
【図8】



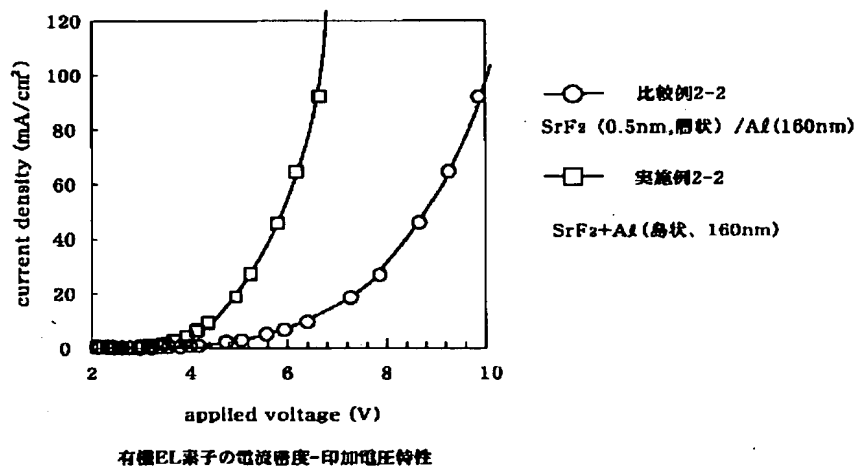
【図15】



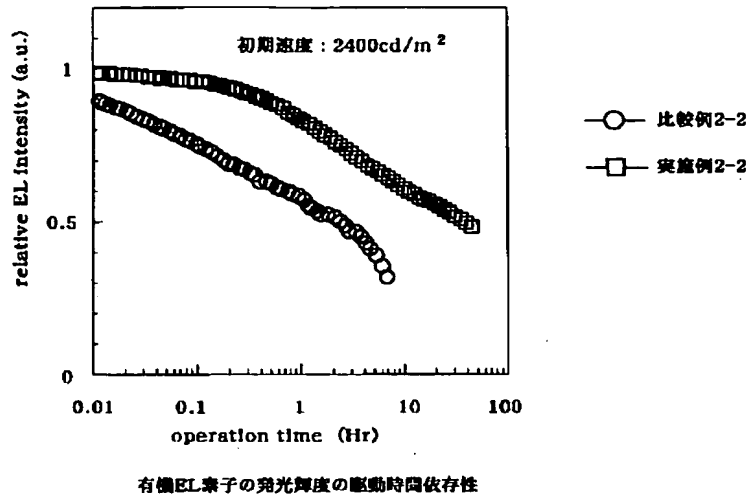
【図13】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 森 朋彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 石井 昌彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 時任 静士
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB11 AB18
CA01 CB01 DA01 DB03 EA02
EB00 EC00 FA01